Ueber den Einfluß geringer Zusätze auf die Erholungstemperatur, Korngröße und Härte des Bleis.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

vorgelegt von

Heinrich Hammes

aus Boisheim (Rheinland).

Tag der Promotion: 19. März 1937

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juni 1936

Buchdruckerei und Verlagsanstalt R. Pfau, Berlin NW 7, Luisenstr. 21.

947

Referenten: Prof. Dr. P. A. Thiessen
Prof. Dr. M. Bodenstein

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung.

Die Wirkung geringer Zusätze bis 1% zu Metallen ist bis vor kurzem wenig untersucht worden. Mit der Möglichkeit, sehr reine Metalle herzustellen, war die Vorbedingung für solche Untersuchungen gegeben. Das bekannteste und wichtigste Beispiel für die Wirkung geringer Zusätze ist das System Eisen-Kohlenstoff. Allgemein bekannt ist auch der Einfluß kleiner Mengen Kupferoxyd auf die technischen Eigenschaften des Kupfers. Smithells[1] gibt eine umfassende Darstellung der bis dahin bekannten durch geringe Beimengungen in Metallen verursachten Erscheinungen. Danach ist es noch nicht möglich, die Wirkung eines geringen Zusatzes verauszusagen. An Hand der von F. Zwicky[2] getroffenen Einteilung in strukturabhänggige und strukturunabhängige Eigenschaften stellt er fest, daß die strukturabhängigen Eigenschaften (Korngröße, Härte usw.) durch kleine Beimengungen stark verändert werden können, die strukturunabhängigen Eigenschaften (spez. Gewicht, Farbe, spez. Wärme, Schmelzwärme, Umwandlungswärme) dagegen nicht.

Ueber die Wirkung geringer Zusätze auf die Erholungstemperatur liegen nur wenige systematische Untersuchungen vor. Tammann trifft in seinem Lehrbuch der Metallkunde[3] die Feststellung, daß schon geringe Beimengungen das Erholungsintervall zu erheblich höheren Temperaturen verschieben können. Diese Feststellung wird in einer späteren Arbeit[4] durch die Mitteilung ergänzt, daß Beimengungen von 0,1% Zink, Zinn, Nickel und Mangan zu Kupfer die Temperatur der Erholung der Härte von der Kaltbearbeitung stark erhöhen, während sie auf die Erholung des elektrischen Widerstandes keinen Einfluß haben. Im allgemeinen findet man durch geringe Zusätze eine Erhöhung der Erholungstemperatur und keine Erniedrigung. Dementsprechend nimmt mit steigendem Reinheitsgrade die Erholungstemperatur ab. So beobachtet z. B. Oßwald,[5] daß sehr reines Silber sich schon bei Zimmertemperatur erholt.

---

1. Smithells: Beimengungen und Verunreinigungen in Metallen, deutsch von Hessenbruch. Springer. 1931.
2. F. Zwicky: Helv. Phys. Acta 3, 269/98, 466/7 (1930).
3. G. Tammann: Lehrbuch der Metallkunde, S. 216, 4. Aufl. (1932). Verlag L. Voß.
4. G. Tammann: Zeitschrift für Metallkunde 28, Nr. 1, S. 6—17 (1936).
5. Osswaldt: Zeitschrift für Metallkunde 27, 101—104 (1935).

Schmelz- und Gußverfahren.

Wir benutzten für unsere Versuche das Mercksche Blei „pro analysi“ granuliert mit weniger als 0,001% Silber. Das Blei enthält erhebliche Mengen Oxyd, das beim Einschmelzen z. T. auf der Schmelze zurückbleibt. Man muß daher das Bleioxyd durch Reduktion entfernen. Die Reduktion wurde in Glasrohren mit gereinigtem Wasserstoff vorgenommen. 300 g Blei wurden so in ca. 3 Stunden zu fast blanker Oberfläche reduziert. Auf dieser blieben Spuren von schwarzem Staub zurück, der sich nicht in Salpetersäure oder Königswasser löste. Er besteht vielleicht aus Kohlenstoff, der aus reduziertem Karbonat stammte. Nach dem Erkalten im Glasrohr wurde das am Blei haftende Glas abgeklopft und die Glassplitter mit dem Messer abgeschabt. Das so gewonnene Blei zeigte innerhalb der Meßfehler stets die gleichen Eigenschaften in Bezug auf Härte und Erholung.

Geringe im Metall gelöste Oxydmengen können, wie wir beim System Kupfer-Kuperoxyd sehen, von wesentlichem Einfluß auf die Eigenschaften eines Metalles sein. Im Metall gelöste Gase scheinen die Korngröße beeinflussen zu können. Um solche Einflüsse von

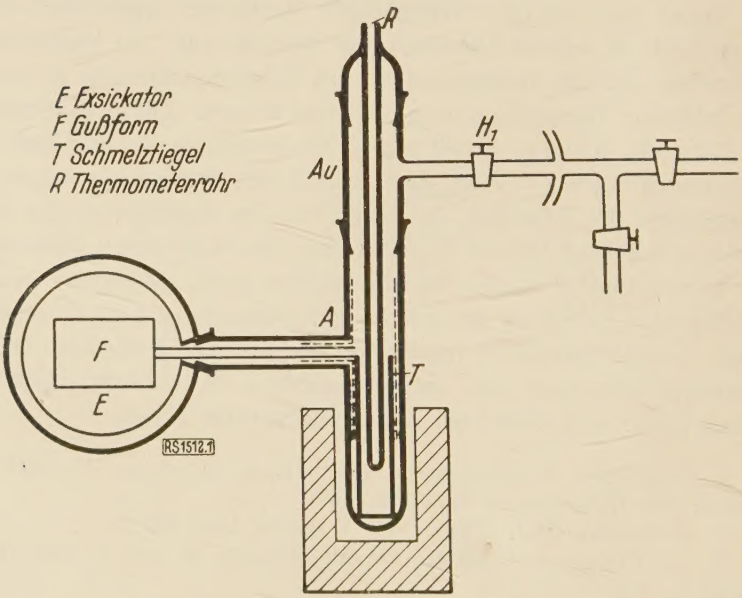

Abb. 1.
Gerät zum Schmelzen und Gießen im Vakuum.

vornherein auszuschalten und in jeder Beziehung möglichst gleichmäßige Gußstücke zu erhalten, haben wir das Schmelzen und Gießen im Vakuum vorgenommen. In Abb. 1 ist die dazu verwandte Apparatur dargestellt. E ist ein Exsikkator, in dem die Gußform F eingespannt ist. In den Seitenschliff des Exsikkators ist die Schmelzvorrichtung A mit Picein hochvakuumdicht eingesetzt. In dem unteren senkrecht stehenden Teil befindet sich der Porzellantiegel T, an dessen oberen Kante sich innerhalb des wagerechten Glasrohres eine etwa 10 mm weite Porzellanröhre anschließt. Durch diese Röhre fließt beim Kippen das flüssige Blei in die Form F. Die Vorrichtung A trägt in einem weiten Schliff den Aufsatz Au, der mittels Kugelschliff an die Hochvakuum-Pumpe angeschlossen wird. In dem Aufsatz Au befindet sich oben noch ein Schliff, in den das Rohr zum Wasserstoffeinleiten mit Gummistopfen eingesetzt wird. Vor dem Evakuieren jedoch wird in den Schliff ein unten abgeschlossenes Glasrohr eingesetzt, durch welches das Thermoelement eingeführt wird. Dieses Rohr taucht bis in das flüssige Blei. Der Apparat war in der mit Stricheln angedeuteten Weise mit Asbestpapier ausgekleidet, um das Springen durch spritzendes Blei zu vermeiden. Zum Gießen wurde der Hahn H geschlossen und das Ganze an einer in der Zeichnung nicht sichtbaren Vorrichtung um den Exsikkator gedreht. Es wurde darauf geachtet, unter gleichen Bedingungen, insbesondere unter stets gleicher Temperatur (450°), zu gießen.

Vor dem Gießen mußte der Tiegel T mit den abgewogenen Metallen zuerst eingebracht werden, dann wurde vom Exsikkator her die Porzellanröhre derart eingeführt, daß sie fest an die obere Tiegelkante anschloß. Zuletzt wurde die Form mit einer besonderen Vorrcihtung so in dem Exsikkator befestigt, daß Form, Porzellanröhre und Tiegel unbeweglich festsaßen. Der Exsikkator wurde geschlossen, mit Vakuumfett abgedichtet und der Deckel, solange die Apparatur nicht unter Vakuum stand, mit Klammern festgehalten. Die Luft wurde vor dem Schmelzen durch zweimaliges Abpumpen mit einer Oelpumpe und Spülen mit Wasserstoff verdrängt. Nach Flüssigwerden der Schmelze wurde das Wasserstoffeinleitungsrohr bis auf mehrere Millimeter unter die Oberfläche der Schmelze gesenkt, sodaß diese durch den hindurchperlenden Wasserstoff in steter Bewegung gehalten wurde. In Abständen wurde mit dem gesenkten Rohr nach Unterbrechung des Wasserstoff-Stromes, umgerührt. Eine Stunde nach der Verflüssigung des Bleis, dessen Temperatur auf 450° gehalten wurde, wurde das Gaseinleitungsrohr schnell ge-

gen das angewärmte Thermoelementrohr ausgewechselt und evakuiert. Das Evakuieren mit der Quecksilber-Diffussions-Pumpe auf 0,01 bis 0,001 mm Druck dauerte ungefähr 1½ bis 2 Stunden, da die Apparatur und der darin verwendete Asbest größere Mengen Wasser zu adsorbieren schien. Als Manometer diente eine Geißlersche Röhre, die vorher mit einem Mc.Leod verglichen war. Die Gußstücke wurden nur gleichmäßig (rillenfrei), wenn bei der ca. 120° über dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur von 450° gegossen wurde, da das Blei sich auf dem verhältnismäßig langen Wege zur Form beträchtlich abkühlte. Aus demselben Grunde mußte die Eisenform mit Asbestpapier ausgekleidet werden. Andere Formen aus Gips und Abestschiefer versagten, da mit ihnen kein ausreichendes Vakuum zu erzielen war.

Die höchste von uns anwendbare Schmelztemperatur betrug 550°. Bei höheren Temperaturen beginnt das Glas, das wir für die Schmelzapparatur verwenden mußten, zu schmelzen. Zusätze, die bis 550° schmelzen, konnten ohne weiteres verwandt werden, auch solche, die zwar einen hohen Schmelzpunkt haben, sich aber leicht in Blei lösen, wie Gold, Platin, Palladium. Die Schmelzen waren beim Gießen blank und hinterließen keine Rückstände.

Bei der Magnesium-Legierung mußte anders verfahren werden, da das Magnesium sich bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes nicht mit dem Blei legierte. Das Magnesium schwimmt infolge seines niedrigen spezifischen Gewichtes und wird durch die anhaftende Oxydschicht vor dem Angriff des Bleis geschützt. Das Blei wurde zuerst auf 800° in Wasserstoff-Atmosphäre erhitzt. Dann wurde das Magnesium in Bleifolie gewickelt zugegeben. Auf diese Weise löste es sich sofort. Hydridbildung war deshalb nicht zu befürchten. Die Legierung blieb im Tiegel, der nach dem Abkühlen auf ca. 100° in die Vakuum-Apparatur gebracht wurde. Es wurde wieder evakuiert und erhitzt, und unter denselben Bedingungen gegossen wie bei den anderen Legierungen. Die Bariumlegierung wurde auf ähnliche Weise aus einer Barium-Blei-Legierung (Kahlbaum) gewonnen. Die beiden Calcium-Legierungen wurden nach dem Schmelzen unter Wasserstoff an der Luft gegossen.

Bei der Herstellung der Alkali-Legierungen war es nötig, das Alkali-Metall beim Wägen und Schmelzen vor Oxydation und Hydridbildung zu schützen. Das Metall wurde unter trockenem Petroläther in ein Stück von der ungefähr benötigten Größe mit allseits blanken Oberflächen zugeschnitten. Es wurde mit Aether abge-

waschen und schnell in das vorher gewogene und ⅔ mit Aether gefüllte Gefäß (Abb. 2) gebracht.

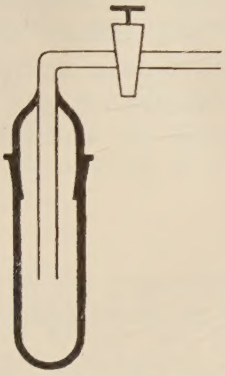

Abb. 2.
Wägegläschen zur Herstellung der Alkali-Bleilegierungen.

Der Aether wurde mit der Wasserstrahllampe abgesaugt, wobei der verdampfte Aether die Luft aus dem Behälter verdrängte. Das Gefäß wurde gewogen und die entsprechende Menge Blei nach dem so gefundenen Gewicht des Alkalimetalles berechnet. Nach dem Wägen wurde das Rohr unter Aether getaucht. Beim Oeffnen des Hahnes strömte der Aether infolge des in dem Gefäß herrschenden Unterdruckes hinein. Aether nebst Metall wurde in den 1—2 cm hoch mit Aether gefüllten Tiegel geschüttet und unmittelbar darauf die abgewogene Menge Blei hineinzugeben. Der Tiegel wurde in den vorher beschriebenen Apparat (Abb. 1) gebracht, aus dem dann die Luft und der Aether durch Abpumpen und Spülen mit Wasserstoff entfernt wurde. Auf diese Weise ausgeführte Wägungen waren, wie die Kontrolle ergab, genau. Oxydation wurde bis auf eine nicht vermeidbare leichte Trübung der Metalloberflächen vermieden.

Alkalien und Erdalkalien bilden mit Wasserstoff bei den angewandten Temperaturen Hydride. Um eine Reaktion des Alkalimetalles mit Wasserstoff möglichst zu vermeiden, wurde der Wasserstoffdruck in der Apparatur während des Schmelzens auf 10 bis 15 mm Hg verringert. Auf der Oberfläche schwimmende weiße Partikel, die auf eine Hydridbildung hätten schließen lassen, konnten nicht beobachtet werden. Beim Calcium wurde die Hydridbildung verhindert, indem das in Bleifolie gewickelte Calciumstück durch eine Spirale aus Eisendraht unter die Oberfläche des bereits geschmolzenen Bleis getaucht wurde. Die Spirale diente

gleichzeitig als Rührer. Wie mehrere Versuche zeigten, löst sich das Calcium nicht bei Temperaturen unter seinem Schmelzpunkt in Blei. Man muß unbedingt über die Schmelztemperatur hinaus gehen. Feuererscheinungen, wie sie L. Donsky[6] feststellte, waren nicht zu beobachten, wahrscheinlich bedingt durch die geringe Menge zugegebenen Calciums, ferner dadurch, daß sich die Reaktion durch das plötzliche Untertauchen des Calciums im Inneren der Bleischmelze vollzog.

Herstellung von Bleilegierungen mit verschiedenen Tellur- und Magnesium-Zusätzen.

Die Magnesium- und Tellur-Legierungen wurden nicht im Vakuum, sondern unter Wasserstoff geschmolzen. Es wurde von Vorlegierungen ausgegangen. Die Magnesiumschmelze für die Vorlegierungen mußte mit einer Eisenspirale umgerührt werden, da sich auf der Oberfläche eine harte Kruste von Magnesium-Blei-Verbindung gebildet hatte. Das zugesetzte Magnesium war auf einen Gehalt von 3% berechnet. Die Analyse ergab 2,88% Magnesium, beim Tellur statt 2% 1,73% Tellur. Für die Analyse und die Zusätze wurde aus den Gußstücken jeweils der mittlere Teil genommen. Dieser wurde quer gewalzt und in schmale Streifen zerschnitten. Einflüsse auf die Konzentration durch eine etwaige Seigerung wurden so mit großer Wahrscheinlichkeit vermieden. Beim Schmelzen der einzelnen Legierungen zeigte sich kein Abbrand. Es kann daher angenommen werden, daß die Legierungen dem berechneten Gehalt an Zusatzmetall entsprechen. Eine direkte Analyse der Legierungen ist wegen der geringen Mengen nicht angängig.

Ausführung der Härtemessungen.

Die Gußstücke, die eine Dicke von 8,6 mm hatten, wurden auf 3,4 bis 3,3 mm, also auf 39,5 bis 38,3% der ursprünglichen Dicke heruntergewalzt, bei einer Stichzahl von 12—13. Die Härtemessungen wurden nach der Methode von Brinell ausgeführt. Als Kugelpresse diente eine Vorrichtung einfachster Konstruktion. Belastung, Kugel und Belastungszeit waren für alle Untersuchungen gleich. Für jeden

6. L. Donsky: Zeitschrift für anorganische Chemie 57, 208 (1908). 70, 372 (1912).

Wert wurden 5 Kugeleindrücke gemacht, deren Durchmesser unter dem Mikroskop je 2 mal senkrecht zueinander ausgemessen wurde. Die erhaltenen Werte wurden nach der bekannten Formel

$$H_B = \frac{2\,P}{\pi \cdot D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

in Brinellgrade umgerechnet.

Durchmesser d. Kugeleindruckes = d
Belastung P = 15,33 kg
Kugeldicke D = 3,17 mm
Belastungszeit = 1 min.

Die Härte wurde direkt nach dem Walzen (innerhalb 10 Min.) und nach je einstündigem Erhitzen auf 60, 100, 140, 180, 220, 260 bezw. 285° gemessen. Bei den Legierungen, die schon bei niederer Temperatur erholt waren, wurde auf das Erhitzen bei höherer Temperatur verzichtet. Das Erhitzen wurde im Thermostaten vorgenommen, bei 60° in Paraffinöl, bei 100 bis 180° in Paraffin und bei den Temperaturen von 220—285° in hochsiedendem Oel.

Der Vorgang der Erholung insbesondere beim tellur- und magnesiumhaltigen Blei und die Feststellung der Erholungstemperatur.

Bei der Verformung durch Kaltbearbeitung ändern die Metalle bekanntlich ihre Eigenschaften, insbesondere werden sie härter. Die Härte sinkt nach dem Erhitzen auf höhere Temperaturen wieder auf den ursprünglichen Wert zurück. Das Nachlassen der Härte vollzieht sich bei niedrigen Temperaturen langsamer, bei höheren schneller, wie die Untersuchungen Tammanns[7] gezeigt haben. Ferner beobachtete Tammann, daß die Legierungen sich bei gleicher Temperatur zunächst rasch, dann viel langsamer erholen, sodaß nach hinreichender Zeit die Härte nur noch wenig abnimmt, oder vielleicht sogar, wie Tammann vermutet, für die jeweilige Temperatur einen charakteristischen Endwert erreicht. Das Temperaturgebiet, in dem sich das Metall von den Folgen der Kaltbearbeitung erholt, nennt man das Erholungsintervall. Die Lage dieses Erholungsintervalls, und daher auch die Erholungsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur, ist bei gleichem Verformungsgrade und gleicher Art der Verformung stark abhängig von im Metall gelösten geringen Beimengungen.

7. G. Tammann: Zeitschrift für Metallkunde 24, 220 (1932).

Zur experimentellen Festlegung der Erholungskurven wurden die Stücke bei 60, 100, 140, 180, 220, 260 und 285° jeweils eine Stunde erhitzt. Nach dem Erhitzen wurde jedesmal die Härte bei Zimmertemperatur bestimmt. Man erhält so eine Kurve der Härte gegen die Temperatur, die das Erholungsintervall umfaßt. Als Erholungstemperatur sind im Folgenden die Temperaturen der Wendepunkte dieser Kurven bezeichnet, wo $\frac{\Delta H}{\Delta T}$ ein Maximum erreicht.

Da es uns weniger darauf ankam, absolute Erholungstemperaturen festzustellen, als vielmehr den relativen Einfluß der verschiedenen Zusätze auf die Erholungstemperatur, ist dieses Verfahren angebracht. Die Dauer der Erhitzung und die Temperatur mußte natürlich bei allen Untersuchungen gleichmäßig sein, worauf besonders geachtet wurde. Wir konnten daher annehmen, innerhalb der Fehlergrenzen gut vergleichbare Werte zu erhalten.

Die folgenden Untersuchungen sollen am Beispiel einer 0,06%igen Tellur- und einer 0,1%igen Magnesium-Legierung zeigen, in welchem Umfang die Erholung bei den einzelnen Temperaturen innerhalb einer Stunde erfolgt. In den Abb. 3 und 4 ist die Abnahme

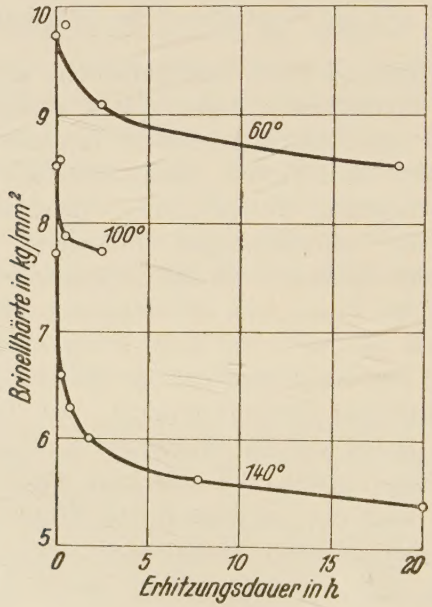

Abb. 3.

Härteänderung einer Bleilegierung mit 0,06% Tellur beim Anlassen auf verschiedene Temperaturen.

der Härte in Abhängigkeit von der Zeit der Erhitzung (bis zu 20 Stunden) wiegergegeben, wobei die Temperatur der Legierungen nacheinander von 20 auf 60, 100, 140 bzw. bei der Magnesium-Legierung auf 180° erhöht wurde. Die Aenderung der Härte ist für die Magnesium-Legierung bei 100° am größten, bei der Tellur-Legierung entsprechend der höheren Erholungstemperatur bei 140°. Bei den höheren Temperaturen ist der Abfall der Härte ebenso wie Tammann dies allgemein festgestellt hat, steiler als bei niederen Erhitzungstemperaturen. Das sieht man besonders deutlich in Abb. 3.[8]

Der Abfall der Härte mit der Zeit d. h. also die Erhitzungsdauer, die für die Legierungen gebraucht wird, bis sich die Härte nur noch wenig ändert, ist verschieden. Dieser Abfall erfolgt bei der Magnesium-Legierung schneller als bei der Tellurlegierung. (Man beachte, daß in Abb. 4 die Zeitachse der Deutlichkeit wegen

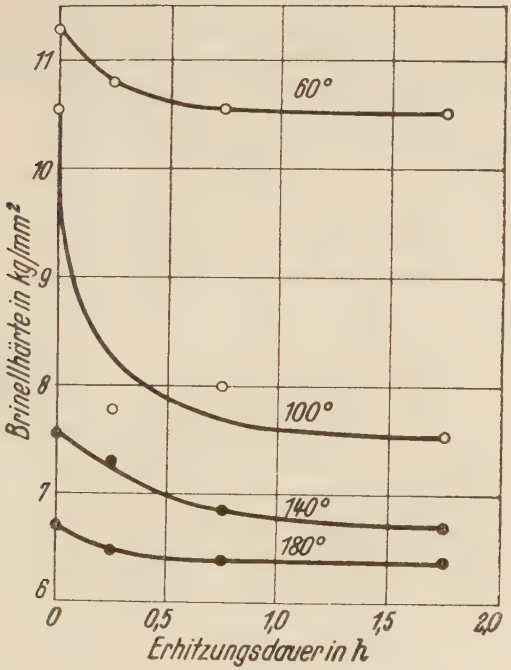

Abb. 4.

Härteänderung einer Bleilegierung mit 0,1% Magnesium beim Anlassen auf verschiedene Temperaturen.

8. Aus den hier abgebildeten Härte-Zeit-Werten etwa abgeleitete Erholungskurven können wegen der verschieden langen Erhitzungsdauer mit den später abgebildeten Erholungskurven gleicher Legierungen nicht genau übereinstimmen.

verlängert ist). Die Härte ändert sich bei der Tellurlegierung nach einer Stunde nur noch sehr langsam, so daß auch hier die Erhitzungsdauer von einer Stunde berechtigt ist, zumal man auch nach 20 Stunden Erhitzen noch keinen Endwert erhält, den man eigentlich nach Tammann bekommen sollte. Waterhouse[9] gibt an, daß nach 6 Wochen Erhitzen bei 54° die Härte einer 0,06%igen Tellur-Blei-Legierung noch langsam abnimmt. Ferner steht damit in gutem Einklang die Tatsache, daß sämtliche gewalzten Stücke nach einem halben Jahr bei Zimmertemperatur rekristallisiert waren. Es findet also entsprechend der relativ niedrigen Erholungstemperatur eine stetige wenn auch langsame Erholung statt.

Der Einfluß verschiedener Tellur- und Magnesiumzusätze auf die Erholung des Bleis.

Abb. 5 gibt die Beobachtungen wieder, die wir an Blei-Tellur-Legierungen mit Tellurgehalten von 0,008 bis zu 0,166% gemacht

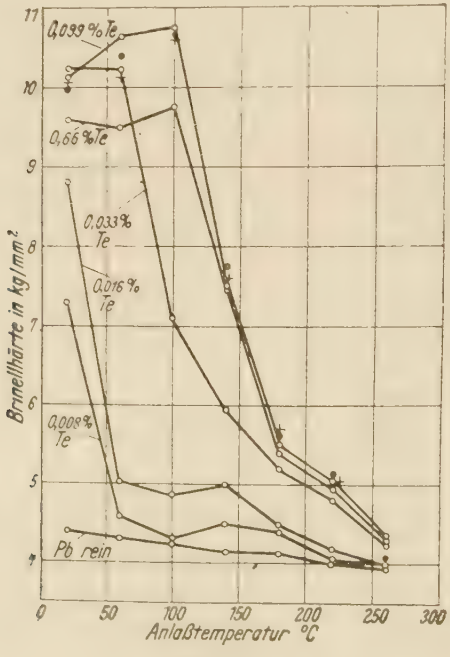

Abb. 5.

\+ — — — — 0,133% Te O — — — — 0,166% Te

Härteänderung verschiedener Blei-Tellurlegierungen beim Anlassen.

9. Waterhouse: Journal of the Institute of Metals Proc. 51, 90 (1933).

haben. Die Erholungstemperatur wächst mit steigendem Tellurgehalt bis 0,06% allmählich an und ändert sich bei höheren Gehalten nicht mehr. Sie liegt für alle Konzentrationen von 0,06 bis 0,16% übereinstimmend bei 120°. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß mit 0,06% eine Grenze überschritten ist, bei der weiterer Zusatz von Tellur innerhalb der hier angewandten Konzentrationen auf die Erholungstemperaturen keine Wirkung mehr hat. Etwas Aehnliches beobachtete Tammann[10] bei der Erholung des elektrischen Widerstandes von kalt bearbeiteten Kupferlegierungen mit Zink, Zinn, Nickel und Mangan. 1% dieser Zusätze erhöht die Erholungstemperatur um 80—100°, während größere Zusätze keine wesentliche Steigerung mehr hervorrufen können. Die von uns an den Blei-Tellur-Legierungen gemachten Beobachtungen decken sich auch mit den von Singleton und Jones[11], die feststellten, daß Legierungen mit 0,045% Tellur sich schon bei Zimmertemperatur erholen. Mit einem zusätzlichen Gehalt von 0,005% Tellur, also insgesamt 0,05% tritt bei Zimmertemperatur keine Erholung mehr ein.

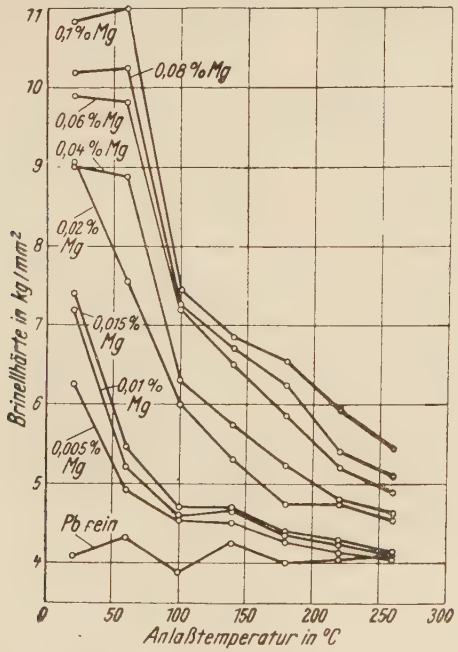

Abb. 6.
Härteänderung verschiedener Blei-Magnesiumlegierungen beim Anlassen.

10. G. Tammann: Zeitschrift für Metallkunde 28, 7 (1936).
11. Singleton und Jones: Journ. of the Inst. of Metals Proc. 51, 71 (1933).

Tabelle 1 (zu Abb. 5).

%-Gehalt an Te	Erhitzungstemperatur 20°	60°	100°	140°	180°	220°	260°
0,0	4,4	4,3	4,25	4,15	4,13	4,0	3,95
0,0083	7,3	4,6	4,3	4,5	4,4	4,07	4,0
0,016	8,8	5,05	4,87	5,0	4,5	4,2	4,0
0,033	10,25	10,24	7,1	5,95	5,2	4,8	4,25
0,133	10,05	10,15	10,6	7,55	5,65	5,05	4,35
0,066	9,6	9,5	9,75	7,45	5,4	4,95	4,3
0,099	10,15	10,65	10,75	7,5	5,5	5,05	4,35
0,0	4,32	3,85	4,25	4,0	4,05	4,1	4,15
0.166	10,0	10,4	10,65	7,75	5,6	5,1	4,05

(zu Abb. 6).

%-Gehalt an Mg	Erhitzungstemperatur 20°	60°	100°	140°	180°	220°	260°
0,0	4,32	3,85	4,25	4,0	4,05	4,1	4,15
0,005	6,25	4,9	4,52	4,5	4,27	4,13	4,07
0,01	7,2	5,0	4,6	4,65	4,33	4,23	4,1
0,015	7,4	5,45	4,7	4,7	4,4	4,3	4,15
0,02	9,07	7,55	6,0	5,3	4,77	4,77	4,55
0,04	9,0	8,9	6,35	5,75	5,23	4,8	4,67
0,06	9,9	9,82	7,2	6,5	5,85	4,2	4,9
0,08	10,2	10,25	7,25	6,7	6,23	5,4	5,1
0,1	10,85	11,0	7,45	6,87	6,55	5,93	5,45

Die Magnesiumlegierungen waren mit Zusätzen von 0,005% Magnesium bis zu 0,1% Magnesium hergestellt. Die Abb. 6 zeigt auch hier den fast kontinuierlich steigenden Einfluß des Magnesiums mit wachsender Konzentration. Es ist hier zu bemerken, daß die Legierungen mit 0,02 bis 0,1% Magnesium für sich gemessen worden sind, während die mit 0,05—0,015% Magnesium noch nachträglich hinzugenommen wurden. Möglicherweise ist der zwischen 0,015 und 0,02% auftretende Sprung durch nichtkontrollierbare Unterschiede in der Art des Erhitzens verursacht.

Das Magnesium verhält sich innerhalb der hier angewandten Konzentrationen ähnlich wie das Tellur mit Gehalten bis zu 0,06%. Die Erholungstemperatur und die Härte steigt mit wachsendem Zusatz allmählich an. Bei Tellurzusatz liegt zwischen 0,033 und 0,066% eine Grenze, nach deren Ueberschreiten die Erholungskurven sich nicht mehr ändern. Es war dort angenommen, daß es sich um die Mischkristallgrenze handelte. Demnach müßte gemäß

dem Verlauf der Erholungskurven für die Magnesiumlegierungen die Mischkristallgrenze bei oder oberhalb 0,1% Magnesium liegen.

Der Annahme einer Mischkristallgrenze zwischen 0,04 und 0,06% Tellur oder einer Mischkristallgrenze oberhalb 0,1% Magnesium widerspricht nicht, daß das Schmelzdiagramm eine solche nicht anführt. Die bei der Aufstellung der Schmelzdiagramme meist angewandten Methoden, thermische Analyse und Strukturuntersuchungen am Schliffbild reichen bei diesen geringen Konzentrationen nicht aus. Man neigt im Gegenteil zu der Annahme, daß Metalle, die sich legieren, immer wenn auch oft nur in geringem Maße Mischkristalle bilden. Dementsprechend ist im Laufe der Zeit an vielen Systemen Mischkristallbildung festgestellt worden, die zunächst übersehen war.

Der Einfluß anderer Metalle auf die Erholung des Bleis.

Um einen Ueberblick über den Einfluß anderer Metalle auf die Erholungstemperatur des Bleis zu erhalten, wurde eine Anzahl von Legierungen mit den wichtigsten Metallen in einer ungefähren Konzentration von 0,1% hergestellt.

Abb. 7 und 8 zeigen die Erholungskurven mit den von uns untersuchten Zusätzen. Die Erholungstemperatur wird durch eine Reihe von Zusätzen z. T. stark erhöht, während andere Zusätze keinen merklichen Einfluß ausüben. Nach der Wirksamkeit der Zusätze ergibt sich eine Einteilung in 2 Gruppen. Die erste Gruppe umfaßt die Legierungen, deren Erholungstemperatur höher als 0° liegt. Es sind dies die Metalle Li, K, Au, Mg, Ca, Ba, Se, Te, Pt, Pd. Die zweite Gruppe enthält die Legierungen, deren Erholungstemperatur, wie die des reinen Bleis, unter 0° liegt. Diese Legierungen erholen sich daher bei Zimmertemperatur sehr schnell. Hierzu gehören die Metalle Zn, Hg, Tl, Sn, Bi, Sb. Der Verlauf der Erholungskurven und die in Tab. 2 angeführten Erholungstemperaturen lassen erkennen, daß Elemente derselben Gruppe des periodischen Systems gleichartige Wirkung auf die Erholung des Bleis von der Kaltbearbeitung ausüben können. Am deutlichsten sieht man das an der Natrium- und Kalium-Legierung sowie an der Platin- und Palladium-Legierung. Platin und Palladium sind die am wenigsten wirksamen Metalle der Gruppe I. Die Erholungstemperaturen dieser Legierungen sind jedoch gegen die des reinen Bleis und der Legierungen der Gruppe II stark erhöht. Die sinngemäße Extrapolation der Erholungskurven für die Platin- und Palladium-Legierungen ergibt eine

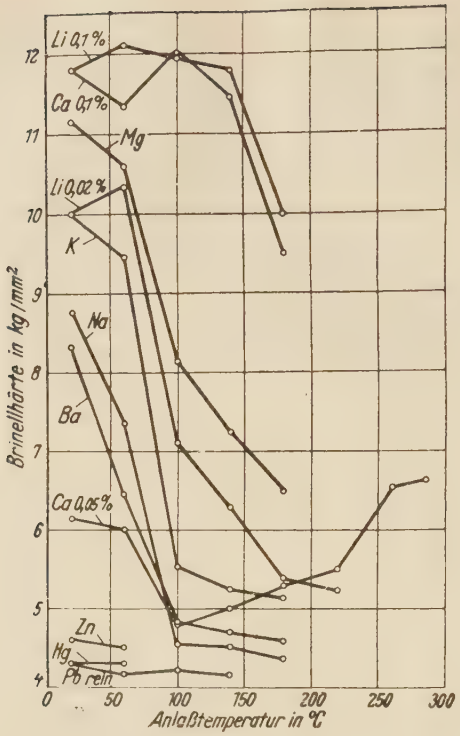

Abb. 7.
Einfluß verschiedener Metalle auf die Erholung des Bleis.

Erholungstemperatur von ca. 0°, während sie für das reine Blei bei etwa —30° liegen sollte.[12] Von den Erdalkalien haben die Magnesium-, Barium- und die Calcium-Legierung mit 0,05% Calcium etwa gleich hohe Erholungstemperaturen. Ihre Anfangs- und Endhärtewerte sind jedoch sehr verschieden. Die Calcium-Legierung (0.05%) wird ebenso wie die Gold-Legierung beim Erhitzen über 100° härter, was durch Aufnahme von Verbindung in den Mischkristall gedeutet werden kann. Bei 100° scheint der Erholungsprozeß nachzulassen und die Aufnahme von Verbindung in den Mischkristall zu beginnen.[13]

12. Molnar: Rev. Metallurg. 27, 522 (1930).

13. Zwecks Kontrolle haben wir die beiden Legierungen (Calcium 0,05% und Gold 0,1%) noch einmal unter Wasserstoff umgeschmolzen und an der Luft gegossen. Während sich die Gold-Legierung genau so verhielt wie die ursprüngliche, ist die Ca-Legierung sehr weich geworden und zeigt keinen Härtungseffekt mehr, wahrscheinlich wegen Abbrand des Calciums.

Obwohl das Temperaturgebiet der Erholung der Härte grundsätzlich von der Rekristallisation d. h. der Bildung eines neuen Korns zu unterscheiden ist, so erfolgen jene beiden Vorgänge doch häufig bei annäherd derselben Temperatur. Dementsprechend zeigten die geätzten Legierungen der Gruppe I nach dem Walzen Walzstruktur und manchmal undeutliches sehr feines Korn. Nach einer Lagerzeit von 6 Monaten bei Zimmertemperatur waren sie sämtlich rekristallisiert. Die Legierungen der Gruppe II rekristallisierten wie das reine Blei in längstens 10 Minuten bei Zimmertemperatur.

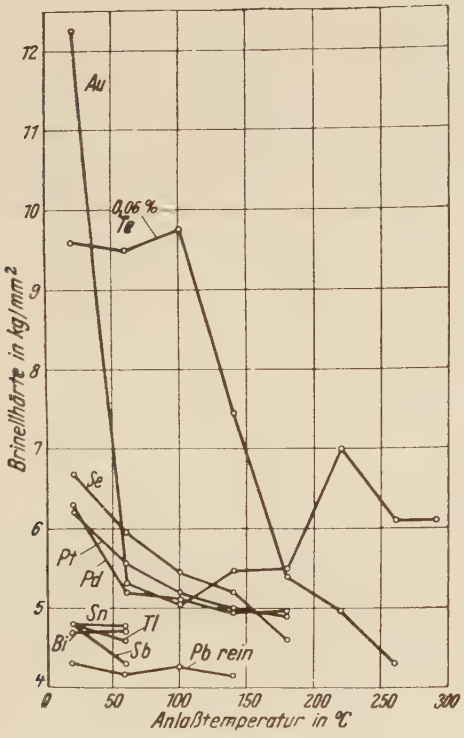

Abb. 8.
Einfluß verschiedener Metalle auf die Erholung des Bleis.

Tabelle 2.

Gruppe I.

Zusatz	E. T.	Verbindung	Ts	Ts—Tm
Pt 0,1%	0°	Pt^xPb	910°	— 290°
Pd 0,1%	0°	Pd_3Pb	1219°	+ 140°
Se 0,1%	40°	PbSe	1090°	+ 620°
Au 0,1%	40°	Au_2Pb	418°	— 280°
Ba 0,1%	60°	Ba_xPb	?	?
Li 0,02%	80°	Li_7Pb_2	726°	+ 300°
K 0,1%	80°	K_2Pb	568°	+ 300°
Na 0,1%	80°	Na_2Pb	405°	+ 125°
Mg 0,1%	80°	Mg_2Pb	551°	+ 150°
Ca 0,05%	80°	Ca_2Pb	1100°	+ 300°
Te 0,06%	120°	TePb	917°	+ 540°
Ca 0,1%	160°	Ca_2Pb	1100°	+ 300°
Li 0,1%	160°	Li_7Pb_2	726°	+ 500°

Gruppe II.

Pb rein Zn Hg Tl Sn Sb Bi	< 0°	$PbTl_2$	374°	+ 65°

Anm.: Die obigen Angaben sind den Physikalisch-Chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein, 5. Aufl., und den Ergänzungsbänden, einige wenige der in den Tabellen erwähnten Originalliteratur entnommen. Bei den Systemen mit mehreren Verbindungen ist immer die Verbindung mit dem höchsten Schmelzpunkt angeführt.

Deutung der Ergebnisse.

Vergleicht man, um eine Regelmäßigkeit aufzufinden, die wirksamen Metalle der Gruppe I mit den wenig wirksamen der Gruppe II in ihrem sonstigen Verhalten zum Blei, so bemerkt man folgendes. Das Schmelzdiagramm des Bleis mit den Metallen der Gruppe I weist immer eine oder mehrere Verbindungen auf. Diese sind in Tab. 2 Spalte 3 angeführt. Umgekehrt bilden die Metalle der Gruppe II mit dem Blei keine Verbindungen.[14]

Es ergibt sich also mit Sicherheit, das geringe Beimengungen von etwa 0,1% zum Blei die Temperatur der Erholung erhöhen können, und zwar nur dann in besonderem Maße, wenn das zugesetzte Element mit dem Blei Verbindungen bildet.

Es erhebt sich die Frage, in welchem Zustand das Zusatzmetall wirksam ist, ob es bei der vorliegenden Konzentration im Blei gelöst ist oder ob es als zweite Phase in Form einer Verbindung vorliegt. Zur Entscheidung dieser Frage können wir unsere Untersuchungen an den Blei-Legierungen mit verschiedenem Tellurgehalt (Abb. 5) heranziehen. Für den ersten Fall (Wirksamkeit im Mischkristall) wäre eine Erhöhung der Erholungstemperatur mit wachsendem Tellurgehalt zu erwarten. Beim Ueberschreiten einer bestimmten Konzentration, der des gesättigten Mischkristalls, sollte keine weitere Erhöhung der Erholungstemperatur zu beobachten sein. Gerade das ist bei den oben erwähnten Legierungen der Fall. Im zweiten Falle (Wirksamkeit als Verbindungsphase) sollte unterhalb der Mischkristallgrenze überhaupt keine Erhöhung der Erholungstemperatur zu beobachten sein, vielmehr sollte erst mit dem Ueberschreiten der Mischkristallgrenze die Erholungstemperatur langsam ansteigen. Das entspricht jedoch nicht der Beobachtung. Darüber hinaus würde es sehr merkwürdig sein, wenn eine so kleine interkristalline Verunreinigung so große Wirkung auf die Erholungstemperatur und die sonstigen Eigenschaften des Bleis haben sollte. Obwohl also eine Verbindungsbildung im System Blei-Zusatzmetall zur Erhöhung der Erholungstemperatur notwendig ist,

---

14. Unter den Metallen der Gruppe 2 befindet sich auch das Thallium, das gleichwohl mit Blei eine hochschmelzende Verbindung bildet. Diese Verbindung ist jedoch sehr weich, im Gegensatz zu fast allen intermetallischen Verbindungen. Wenn schon die reine Verbindung weich ist, kann erst recht kein Festerwerden des Bleis durch kleine Thalliummengen erwartet werden. (Jänecke: Zeitschrift für Metallkunde 26, 153 (1934). A. Oelander Zeitschrift für physikalische Chemie 168, 274 (1934).

ist das Zusatzmetall gleichwohl nur im Mischkristall wirksam.

Es fällt auf, daß die Erhöhung der Erholungstemperatur im allgemeinen um so stärker ist, je höher verhältnismäßig in dem betreffenden System die Verbindung schmilzt. Ein annäherndes Maß für die relative Schmelztemperatur der Verbindung ist die Differenz Ts—Tm, wobei Ts die Schmelz- oder Zersetzungstemperatur der Verbindung und Tm die dieser Zusammensetzung entsprechende mittlere Temperatur zwischen den Komponenten bedeutet.

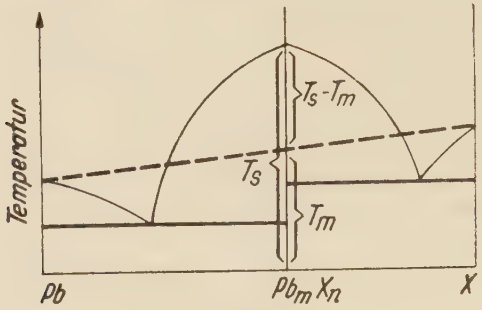

Abb. 9.
Schematisches Zustandsbild zur Feststellung der relativen Schmelzpunkterhöhung.

Obenstehende Abbildung erläutert die Art der Feststellung von Ts—Tm. In Tab. 2 sind die Erholungstemperaturen den Differenzen von Ts—Tm gegenübergestellt. Mit steigender Erholungstemperatur nimmt im ganzen genommen auch die Differenze Ts—Tm zu. Eine quantitative Uebereinstimmung kann man nicht erwarten. Eine solche wäre nur bei gleicher Konzentration, gerechnet in Atomprozent, und bei gleicher Lage der Mischkristallgrenze möglich. Das besonders stark abweichende Verhalten des Selens zumal im Vergleich mit Tellur ist wahrscheinlich durch die sehr geringe Löslichkeit des Selens in Blei bedingt.

Die relative Schmelztemperatur Ts—Tm ist offenbar ein Maß für die Affinität der Verbindung, für die Kräfte zwischen den verschiedenen Atomen. Hohe relative Schmelztemperatur entspricht großer Affinität der Verbindung, niedrige kleiner Affinität. Schon früher ist von Tammann und Jander[15] anläßlich der Messung der Potentiale verdünnter Amalgame die Differenz Ts—Tm der Affinität der Verbindung parallel gesetzt worden.

15. Tammann und Jander: Zeitschrift für anorganische Chemie 124, 105 (1922).

Diese Affinitätskräfte werden auch im Mischkristall wirksam sein. Im Folgenden sei ein ganz schematisches Bild gegeben.

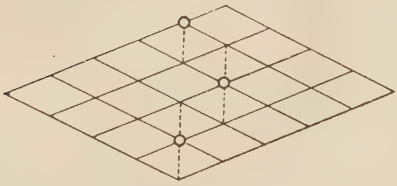

Abb. 10.
Schema eines verformten Gitters.

Abb. 10 stelle ein verformtes Gitter dar, in dem einzelne Bleiatome durch Atome des Zusatzmetalles ersetzt seien. Zwischen diesen und den benachbarten Bleiatomen sind starke Kräfte wirksam, die in der Abbildung durch eine gestrichelte Linie angedeutet sind. Der labile Zustand des verformten Gitters wird durch die zusätzlichen Kräfte etwas weniger labil. Es wird gewissermaßen das Gitterwerk durch die diagonalen Streben versteift. Erst von einer Temperatur ab, die höher als beim reinen Blei liegt, kehrt das Gitter des Mischkristalls in den normalen Zustand zurück. Je geringer die Konzentration der verbindungsbildenden Komponente, je kleiner also die Zahl der Diagonalstreben, bei umso tieferer Temperatur setzt die Erholung ein. Die hier angeführte Vorstellung soll nur ein ganz schematisches Bild sein, und den Verlauf im Einzelnen nicht wiedergeben.

Ob die oben ausgesprochene Regel, daß eine starke Erhöhung der Erholungstemperatur der Härte nur bei Zusatz verbindungsbildender Metalle zu erwarten ist, auf die Erholung des Bleis beschränkt ist, oder wie weit sie allgemeine Gültigkeit hat, können nur weitere Untersuchungen lehren. Die Ergebnisse Widmanns,[16] der freilich nicht die Temperatur der Erholung, sondern der Rekristallisation an Kupfer und Silber röntgenographisch bestimmte, bestätigen diese beim Blei festgestellte Regel nicht.

16. Widmann: Zeitschrift für Physik 45, 200 (1927).

Der Einfluß verschiedener Zusätze auf die Korngröße und Härte des Bleis.

Während gute Kornfelderätzung an Blei mit verschiedenen Reagentien leicht zu erzielen ist, ist die für das Auszählen der Kristalle erforderliche Korngrenzenätzung schwierig. Wir hatten die besten Ergebnisse nach folgendem Verfahren. Die unbehandelte Walz- oder Gußoberfläche wird mit Salpetersaurer Ammonmolybdatlösung stark angeätzt, indem man mit einem Wattebausch die Ammonmolybdatlösung auf dem Stück verteilt und einige Minuten einwirken läßt. Dann wird der braunschwarze Ueberzug, der sich auf dem Blei gebildet hat, unter der Wasserleitung abgespült, und die Aetzfläche kurze Zeit in eine Lösung von 10 g $FeCl_3$ in 100 ccm konz. HNO_3 getaucht. Auf dem Blei entsteht eine weiße Schicht von $PbCl_2$, die die Kornfelder bedeckt und die Grenzen als dunkle Linien hervortreten läßt. Ist die $PbCl_2$-Schicht zu dick geworden, löst man sie durch Schwenken in verdünnter NaOH, bis die Korngrenzen wieder hervortreten. Am besten beobachtet man, solange die angeätzte Schicht noch feucht ist.

Die Korngröße wurde durch Auszählen der Schnittpunkte der Korngrenzen mit einer Geraden von bestimmter Länge gemessen. Bei kleinen Korngrößen diente dazu ein Mikroskop, bei dem diese Gerade durch Markierungen begrenzt — hergestellt durch im Okular ausgespannte Haare — als Projektion auf dem Aetzbild erschien. Bei sehr großen Kristallen z. B. bei den Gußstücken wurde derart verfahren, daß auf dem Gußstück mit einer Nadel eine Gerade gezogen und die Kreuzungspunkte der Korngrenzen mit der ausgemessenen Linie gezählt wurden. Von mindestens 5 verschiedenen Messungen an verschiedenen Stellen wurde der Durchschnitt genommen. Die angeführten Zahlen bedeuten die Anzahl der Kreuzungspunkte pro cm.

Trotzdem die Gußbedingungen in bezug auf Temperatur, Gießgeschwindigkeit usw. sehr gleichmäßig gehalten waren, und immer die gleiche Gußform benutzt wurde, zeigte das Gußgefüge sehr oft am gleichen Stück Stellen mit großem und kleinem Korn, was wohl in der Hauptsache durch verschiedene Abkühlungsgeschwindigkeit innerhalb der Form verursacht wurde.

Vergleicht man die in Tabelle 3 aufgeführten Ergebnisse der Korngrößenmessungen, so scheinen diejenigen Zusätze, die Erhöhung der Erholungstemperatur bewirken, im Großen und Ganzen

Tabelle 3.

Gruppe I.

Zusatz	Korngrößen vor dem Walzen (Gußkorn)	6 Monate nach dem Walzen	nach dem Erhitzen bei 180°
Pt 0,1%	8	110	85
Pd 0,1%	8	108	85
Se 0,1%	16	105	71
Au 0,1%	6	17	12*
Ba 0,1%	6	78	63
Li 0,02%	24	73	61
K 0,1%	83	85	65
Na 0,1%	7	89	67
Mg 0,1%	1	166	143
Ca 0,05%	7	123	90
Te 0,06%	4	113	60**
Ca 0-1%	11	> 263	263
Li 0,1%	4	> 270	270
Durchschnitt	14	123	101

Gruppe II.			nach dem Erhitzen bei 60°
Pb rein	4	65	25
Zn 0,1%	4	73	48
Hg 0,1%	8	71	56
Tl 0,1%	4	60	28
Sn 0,1%	25	60	28
Sb 0,1%	3	85	38
Bi 0,1%	4	61	53
Durchschnitt	7	69	39

* erhitzt auf 290°.
** erhitzt auf 260°.

das Korn kleiner zu machen. Allerdings fügen sich im einzelnen die Legierungen, namentlich die gegossenen, weniger gut in diese Regel. Vergleicht man jedoch die Mittelwerte der Legierungen der Gruppe I mit denen der Gruppe II, so findet man für die ersteren ein feineres Korn als für die letzteren. Das gilt sowohl für die gegossenen Legierungen (Spalte 2) als auch für die rekristallisierten, gleichgültig ob sie bei Zimmertemperatur in 6 Monaten (Spalte 3)

oder durch Erhitzen schnell rekristallisiert waren (Spalte 4). Es ist zu beachten, daß die Werte für die Korngrößen der Gruppe I in Spalte 4 mit Ausnahme der für die Gold-Legierung immer kleiner sind als die ihnen entsprechenden der Gruppe II, obwohl die Legierungen der Gruppe II nur bis 60° erhitzt waren, während die der Gruppe I bis 180° erhitzt waren. Der tatsächliche Unterschied ist also noch bedeutend größer, als diese Zahlen angeben. Die verbindungsbildenden Zusätze wirken also stark kornverfeinernd.

Man kann diese Wirkung auf dieselben Affinitätskräfte zurückführen, die wie oben ausgeführt wurde, die Erhöhung der Erholungstemperatur bewirken. Die Kräfte, die die Beweglichkeit der Bleiatome hemmen, müssen sich auch bei der Rekristallisation und vielleicht sogar bei der Kristallisation der Schmelze bemerkbar machen, da der mit der Rekristallisation verbundene Platzwechsel der Atome ihre Beweglichkeit voraussetzt. Ob das außergewöhnlich große Korn der Goldlegierung mit der besonders großen Diffusionsgeschwindigkeit des Goldes im Blei zusammenhängt, sei dahingetellt.

Bei den übrigen Legierungen zeigt sich kein Zusammenhang zwischen den von Seith[17] bestimmten Diffusionskonstanten und der Korngröße. Die Lithium-Legierung mit 0,1% Li hat auch nach der Rekristallisation bei 180° noch ein sehr feines Korn. Dies spricht dafür, daß hier eine zweite Phase vorhanden ist, die als zwischenkristalline Schicht das Kornwachstum außerordentlich erschwert.

Einfluß der Zusätze auf die Härte.

Auf gegossenen Legierungen beobachteten wir, daß die Eindrücke sehr oft infolge der Rauhigkeit der Oberfläche und der Größe der Körner unregelmäßig waren. Die erhaltenen Werte sind also sehr wenig genau.

Tab. 4 zeigt eine Gegenüberstellung der Guß- und Rekristallisationshärte nach ansteigender Erholungstemperatur. Es liegt keine genaue Beziehung zwischen Erholungstemperatur und Härte vor. Man kann jedoch sagen, daß bei Legierungen mit hoher Erholungstemperatur die Härte im allgemeinen größer ist als bei solchen mit niedriger Erholungstemperatur. Das gilt sowohl von der Guß- als auch von der Rekristallisationshärte. Die Härten der meisten Legierungen gehen also ganz ähnlich wie die Korngrößen den Er-

17. W. Seith, E. Hofer und H. Etzold: Zeitschrift für Elektrochemie 40, 322 (1934).

Tabelle 4.

Gruppe I.

Zusatz	Härte vor dem Walzen (Gußhärte)	Härte sofort nach dem Walzen	Härte nach dem Erhitzen bei 180°
Pt 0,1%	5,9	6,2	4,9
Pd 0,1%	5,9	6,3	4,9
Se 0,1%	5,0	6,7	4,6
Au 0,1%	8,4	11,2	5,5
Ba 0,1%	5,5	8,3	4,6
Li 0,02%	9,3	10,0	5,4
K 0,1%	15,0	10,0	5,1
Na 0,1%	4,9	8,7	4,3
Mg 0,1%	8,8	11,1	6,5
Ca 0,05%	5,5	6,1	5,3
Ca 0,1%	13,0	11,8	9,5
Te 0,06%	5,6	9,7	5,3
Li 0,1%	15,0	11,8	10,0
Durchschnitt	7,9	9,0	5,8
	Gruppe II.		nach dem Erhitzen bei 60°
Pb rein	5,4	4,3	4,1
Zn 0,1%	6,7	4,6	4,5
Hg 0,1%	4,8	4,5	4,3
Tl 0,1%	5,4	4,8	4,6
Sn 0,1%	5,6	4,8	4,7
Sb 0,1%	5,6	4,8	4,3
Bi 0,1%	5,3	4,7	4,7
Durchschnitt	5,5	4,6	4,4

holungstemperaturen parallel. B. Garre und A. Müller[18] haben einige der auch von uns untersuchten Legierungen, allerdings mit Zusätzen von 0,5% auf Härte und Korngröße in Abhängigkeit vom Walzgrad untersucht. Unsere Beobachtungen stimmen insofern mit denen von B. Garre u. A. Müller gut überein, als auch sie für die 0,5%ige Li-, und Mg-Legierung viel feineres Korn und größere Härte, als bei den gleichfalls 0,5%igen Zn-, Sn- und Sb-Legierungen finden.

18. B. Garre und A. Müller: Zeitschrift für anorganische Chemie 190, 120 (1930).

Widerstandsmessungen an Bleilegierungen mit geringen Zusätzen.

Die Widerstandsmessungen wurden mittels Thomsonbrücke an Bleistreifen von 0,4 mm Dicke, 1,5—2 mm Breite und ca. 60 cm Länge vorgenommen. Sie waren aus den selben Stücken gewalzt, die zu den vorhergehenden Versuchen verwandt worden waren. Als Vergleichswiderstand diente ein Streifen reinen Bleis, der eine Stunde bei 220° erhitzt worden war, um nachträgliche Widerstandsänderungen durch Altern auszuschließen. Die Bleistreifen wurden in Halter gespannt die es gestatteten, die zu untersuchenden Legierungen ohne Beschädigungen von der Apparatur zu trennen und auf bestimmte Temperaturen zu erhitzen. Die beiden Halter sowohl der mit dem zu messenden wie auch der mit dem Vergleichswiderstand hingen während der Messungen in Röhren mit Paraffinöl, die sich ihrerseits wieder in einem Thermostaten befanden. Die Widerstandsänderungen wurden nach dem Abschrecken von verschiedenen Temperaturen auf 20° bestimmt. Die Erhitzungsdauer für die betreffende Temperatur war folgende:

für 60°	90 min.	in Paraffinöl
für 100°	60 min.	in Paraffin
für 140°	30 min.	in Paraffin
für 180°	15 min.	in Paraffin
für 220°	10 min.	in Paraffin
für 260°	10 min.	in Paraffin
für 285°	10 min.	in Paraffin.

Die Legierungen wurden nach dem Erhitzen in Benzol von 20° abgeschreckt und 10 min. darin belassen, bis sich der ganze Halter abgekühlt hatte. Es war darauf zu achten, daß auch die Klemmen durch das Benzol gekühlt wurden, da sich sonst Thermoströme bildeten.

Wir versuchten auf diesem Wege Aufschluß über die Lage der Mischkristallgrenze zu bekommen. Es war zu erwarten, daß der Mischkristall, falls die Legierung mehr Zusatzmetall enthält, als der Mischkristall bei Zimmertemperatur aufnehmen kann, sich bei erhöhter Temperatur anreichert. Durch das Abschrecken soll dieser Zustand erhalten bleiben. Der Widerstand muß nach dem Erhitzen auf höhere Temperaturen und dem Abschrecken gewachsen sein. Dieser Fall liegt, wie Abb. 11 und Tab. 5 zeigen, offenbar bei der Lithium-Legierung mit 0,1% Li vor. Der Widerstand steigt von

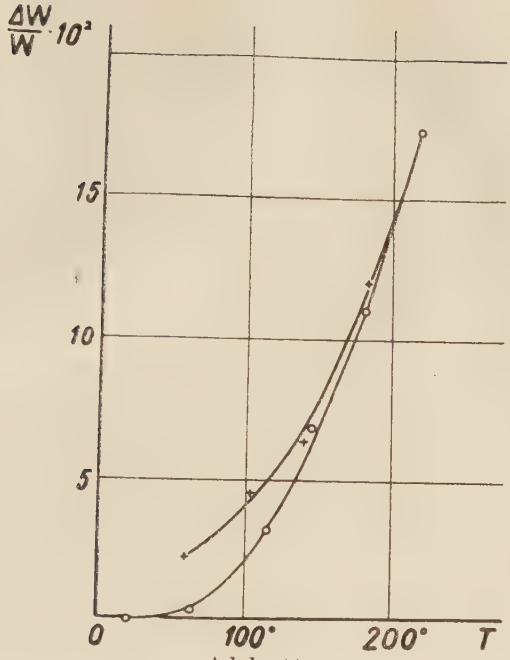

Abb. 11.
Widerstandsänderung einer 0,1prozentigen Lithiumlegierung mit steigenden (○) und sinkenden (+) Abschrecktemperaturen.

Tabelle 5 (zu Abb. 11).

Abschrecktemperatur	$\frac{\Delta W}{W} \cdot 100$
62°	0,3
115°	3,2
145°	6,8
181°	11,0
219°	16,4
185°	11,0
140°	6,3
103°	4,6
59°	2,2

100° ab ungefähr linear mit der Abschreckungstemperatur. Mit absteigender Temperatur sinkt er wieder. Die Legierung befindet sich also bei 220° noch im heterogenen Gebiet. Für die Legierungen mit 0,02% Li haben wir keine Widerstandänderungen fest-

stellen können. Diese befindet sich also im homogenen Gebiet. Diese Feststellungen bei den Lithium-Blei-Legierungen, stimmen mit den Untersuchungen von Grube und Klaiber[19], die die Mischkristallgrenze des Lithiums im Blei durch Messung des spezifischen Widerstandes bestimmten, gut überein.

Andererseits hätten wir für die anderen Legierungen, die nach dem Verlauf der Erholungskurven an Zusatzmetall übersättigt sein sollten, ein ähnliches Anwachsen des Widerstandes feststellen müssen. Das würde für die Calcium-Legierung mit 0,1% Ca und für die Tellur-Legierungen mit mehr als 0,06% Te gelten. Wir konnten jedoch bei keiner Legierung mehr eine ähnliche Widerstandsänderung messen, wie sie bei der 0,1%igen Lithium-Legierung gefunden wurde. Die Widerstandskurven für die anderen Legierungen verlaufen sämtlich so, wie sie in Abb. 12 für die Kalium-Legierung gezeigt ist.

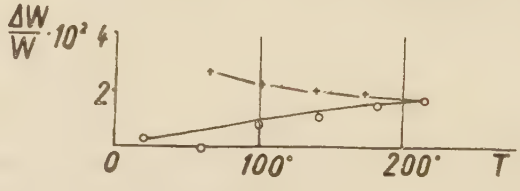

Abb. 12.

Widerstandsänderung einer 0,1prozentigen Kaliumlegierung mit steigenden (O) und sinkenden (+) Abschrecktemperaturen.

Das stete Anwachsen des Widerstandes sowohl bei steigender als auch bei fallender Abschreckungstemperatur muß in diesem Falle auf Querschnittsverminderung durch Oxydation zurückgeführt werden. Das ist übrigens auch bei der Lithium-Legierung der Fall. Bei der absteigenden Kurve werden die ursprünglichen Werte für die entsprechenden Abschreckungstemperaturen nicht ganz erreicht. Einige Legierungen bedeckten sich während des Erhitzens mit einem braunen Ueberzug, der sehr wahrscheinlich aus dem nach längerem Gebrauch bei höherer Temperatur sich braunfärbenden Paraffinbad stammte. Dieser Ueberzug erschien besonders stark bei der Magnesium-Legierung aber nur bei metallischer Berührung mit den Messingklemmen des Halters.

19. G. Grube und H. Klaiber: Zeitschrift für Elektrochemie 40, 745 (1934). (Aus dem Verlauf der nach Tabelle 5 S. 752 erhaltenen, in der Arbeit selbst nicht angeführten Mischkristallgrenze, ersichtlich.)

Nach dem Ergebnis der Widerstandsmessungen erscheint es nicht möglich, für sämtliche Legierungen auf diese Weise die Mischkristallgrenze festzulegen. Das zeigen die Messungen an der Calcium- (0,1%) und den Tellur-Legierungen (0,06 bis 0,16%). Bei diesen Legierungen scheint entweder die Mischkristallgrenze fast senkrecht zu verlaufen oder die Aufnahme der Verbindung sehr langsam vonstatten zu gehen, so daß praktisch die Konzentration des Mischkristalles und damit auch der Widerstand unverändert bleibt.

Zusammenfassung.

Die Wirkung verschiedener Metalle (Li, K, Na, Au, Mg, Ca, Ba, Se, Te, Pt, Pd, Zn, Hg, Tl, Sn, Bi, Sb) in der Konzentration von 0,1% auf die Erholungstemperatur der Härte wurde am Blei untersucht und dabei festgestellt, daß eine merkliche Erhöhung der Erholungstemperatur der Härte nur dann eintritt, wenn das betreffende Metall mit dem Blei Verbindungen bildet.

Mit steigenden Zusätzen wird auch die Erholungstemperatur zunächst erhöht, wobei schon sehr geringe Mengen eine verhältnismäßig starke Steigerung verursachen. Bei Zusatz von Tellur wird von einer gewissen Konzentration ab die Erholungstemperatur nicht weiter gesteigert. Es wird vermutet, daß bei dieser Konzentration auch die Löslichkeitsgrenze für den Mischkristall liegt. Durch steigenden Zusatz von Magnesium bis zu 0,1% wird die Erholungstemperatur stetig, wenn auch zunehmend weniger heraufgesetzt.

Die Erholung des elektrischen Widerstandes findet unterhalb der Zimmertemperatur statt. Es wurde versucht, die Widerstandsmessungen zur Festlegung der Mischkristallgrenze heranzuziehen. Die Legierung mit 0,1% Lithium zeigt, wie für die heterogene Legierung zu erwarten, einen Anstieg des Widerstandes mit der Temperatur der Vorbehandlung. Bei den anderen Systemen wurde keine andere derartige Abhängigkeit des Widerstandes von der Abschrecktemperatur beobachtet.

Die Messung der Korngrößen und der Vergleich der Guß- und Walzhärte sowie der Härte nach dem Erhitzen bei 180° ergibt, daß die Legierungen mit erhöhter Erholungstemperatur mit Ausnahme der Goldlegierung kleineres Korn und größere Härte besitzen als

die, bei denen der Zusatz auf die Erholungstemperatur ohne merklichen Einfluß geblieben ist.

Die vorliegende Arbeit wurde zum größten Teil im chemischen Institut der Universität Münster i. W ausgeführt, beendet wurde sie im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem.

Meinem Lehrer, Herrn Priv.-Doz. Dr. E. Jenckel bin ich zu stetem Dank verpflichtet. Dem Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts, Herrn Prof. Dr. P. A. Thießen spreche ich hiermit für das mir gezeigte Entgegenkommen meinen besten Dank aus.

Lebenslauf.

Am 22. März 1906 wurde ich, Heinrich Hammes als Sohn des Bauern August Hammes zu Boisheim (Rheinland) geboren.

Nach der Volksschule besuchte ich das Gymnasium zu Viersen (Rheinland) das ich Herbst 1926 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Danach studierte ich an den Universitäten Freiburg i. Br. und Münster i. W. Chemie, Physik und Botanik. Zwischendurch mußte ich das Studium mehrmals unterbrechen.

Meine Lehrer waren die Herren Schenck, G. Schmidt, Wegner, Staudinger, Mie, Ley, Fricke, Heffter, Loewy, Schwarz, Benecke, Danneel, Langenbeck, Jenckel. Ihnen allen danke ich.

Am 1. Februar 1933 bestand ich den ersten, am 5. Februar 1934 den zweiten Teil des Verbandsexamens. Mit der vorliegenden Arbeit begann ich Anfang Juli 1934.